

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年11月4日 (04.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/095555 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01L 21/205, C23C 16/44

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005644

(22) 国際出願日: 2004年4月20日 (20.04.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2003-117663 2003年4月22日 (22.04.2003) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東京エレクトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒1078481 東京都港区赤坂五丁目3番6号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

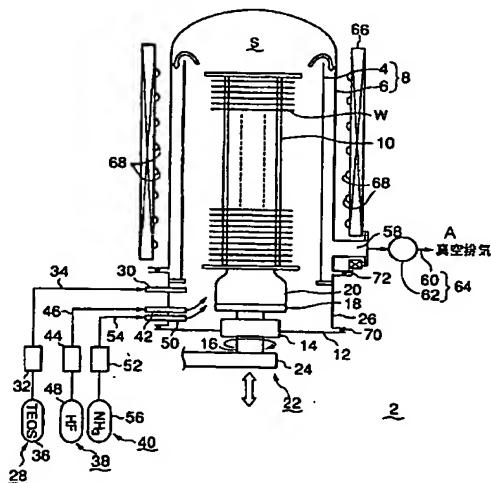
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 長谷部一秀 (HASEBE, Kazuhide) [JP/JP]; 〒1078481 東京都港区赤坂五丁目3番6号 東京エレクトロン株式会社内 Tokyo (JP). 岡田充弘 (OKADA, Mitsuhiro) [JP/JP]; 〒1078481 東京都港区赤坂五丁目3番6号 東京エレクトロン株式会社内 Tokyo (JP). 千葉貴司 (CHIBA, Takashi) [JP/JP]; 〒1078481 東京都港区赤坂五丁目3番6号 東京エレクトロン株式会社内 Tokyo (JP). 小川淳 (OGAWA, Jun) [JP/JP]; 〒1078481 東京都港区赤坂五丁目3番6号 東京エレクトロン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 吉武賢次, 外 (YOSHITAKE, Kenji et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 富士ビル323号協和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(統葉有)

(54) Title: METHOD FOR CLEANING HEAT TREATMENT APPARATUS

(54) 発明の名称: 热処理装置のクリーニング方法

(57) Abstract: A method for cleaning a heat treatment apparatus is disclosed. In an evacuable process chamber of the heat treatment apparatus, an SiO<sub>2</sub> film is formed on an object to be treated by using TEOS. The method comprises a cleaning step wherein an HF gas and an NH<sub>3</sub> gas are supplied into the process chamber.

(57) 要約:

A...VACUUM EVACUATION

本発明は、真空引き可能なされた処理容器内で被処理体に対してTEOSを用いてSiO<sub>2</sub>膜の成膜処理を施す熱処理装置のクリーニング方法である。本方法は、HFガスとNH<sub>3</sub>ガスとが、前記処理容器内に供給されるクリーニング工程を備える。



(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,

SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

## 明細書

## 熱処理装置のクリーニング方法

## 技術分野

本発明は、半導体ウエハ等の被処理体に成膜処理を施す熱処理装置をクリーニングする方法に関する。

## 背景技術

一般に、半導体集積回路を製造する際、半導体ウエハに対して成膜処理、エッチング処理等の各種の処理が施される。例えば、一度に多数枚のウエハ表面に成膜するCVD装置においては、石英製のウエハポート上に半導体ウエハが例えば等ピッチで載置される。そして、ウエハポートは処理容器内にロードされ、減圧下にて所定の温度に加熱される。一方、ウエハ表面に成膜用の処理ガスが供給される。これにより、処理ガスの分解生成物或いは反応生成物がウエハ上に堆積される。

このようにしてウエハ表面に成膜処理が行われる場合、成膜が必要とされるウエハ表面の他に、ウエハポートの表面や処理容器の内側表面等の成膜を意図しない部分にも、不要な膜が付着してしまう。このような不要な付着膜は、パーティクルとなって浮遊し、半導体集積回路の欠陥の原因となり得る。従って、この不要な付着膜を除去するために、CVD装置は定期的に或いは不定期的にクリーニング処理が施される。

このようなクリーニング処理は、上述したいわゆるバッチ式のホットウォール型のLP-CVD (Chemical Vapor Deposition) 装置のみならず、ウエハを1枚ずつ処理する枚葉式の成膜装置においても、同様に必要である。

従来、ホットウォール型のLP-CVD装置に対しては、横型か縦型かを問わず、定期的なクリーニング処理として、処理容器の内壁等に付着した不要な膜を除去するために、薬液を用いたウエットクリーニング法が一般的に採用されてい

た。しかしながら、最近にあっては、L P – C V D 装置を分解することなくインサイトでのクリーニングが可能になったため、クリーニングガス（エッティングガス）を用いたドライクリーニング法が採用されている。ドライクリーニング法としては、例えばエッティングガスとして C l F<sub>3</sub> ガスを用いるクリーニング法が提案されている（特開平 3 – 3 1 4 7 9 号公報、特開平 4 – 1 5 5 8 2 7 号公報、特開平 6 – 1 5 1 3 9 6 号公報）。このクリーニング方法では、クリーニングガスとして例えば C l F<sub>3</sub> ガスを含むガスが処理容器内へ導入され、このクリーニングガスによってウエハポート表面や処理容器内面等に付着した不要な膜が除去される。また、クリーニングガスとして、除去すべき不要な膜の膜種に応じて、H F ガスを用いることも行われている。

ところで、クリーニング処理で重要なのは、処理容器やウエハポート等の熱処理装置の構成部分にダメージを与えることなく、効率的に不要な膜を削り取って除去することである。従って、処理容器等を構成する材料とエッティングして除去すべき膜種との選択性が大きいガスが、エッティングガスとして優れている。すなわち、エッティングガスとしては、エッティングして除去すべき膜種とは容易に反応してこれを効率的に除去できる一方、処理容器等の構成材料とは反応し難いようなガスが適している。

しかしながら、処理容器やウエハポート等を構成する材料とエッティングによって削り取るべき不要な膜とが類似したり或いは同種の材料である場合には、上記した選択性が十分に得られない。この場合、処理容器等はクリーニングによるダメージを受け易くなってしまう。このような例として、例えば、石英により処理容器やウエハポートが形成されている熱処理装置において、T E O S（テトラエチルオルソシリケート）を用いてシリコン酸化膜（S i O<sub>2</sub>）を半導体ウエハの表面に堆積して形成する場合がある。この場合、処理容器等の構成材料も、処理容器等の表面に付着する不要な膜も、分子の緻密性においては異なるが、主として S i O<sub>2</sub> である。

このような場合、従来は、クリーニングガスとして、H F ガスが単独で或いはキャリアガスである不活性ガスと共に用いられていた。しかしながら、H F ガスは、T E O S によって堆積された S i O<sub>2</sub> に対するエッティングレート（クリーニ

ングレートと同義である）が十分に大きくないため、クリーニング処理に長時間を要する、という問題があった。また、エッティングレートが十分に大きくないため、計算等で求め求めたクリーニング処理の終点時期と不要な膜が完全に取れてしまう実際のクリーニング処理の終点時期とが大きくずれる場合があり、この場合において、オーバーエッティングのために処理容器、ウェハポート、保温筒等の構造物にダメージを与えてしまい、これらの構成物の耐用期間を短くしてしまう、といった問題があった。

### 発明の要旨

本発明は、以上のような問題点に着目し、これを有効に解決すべく創案されたものである。本発明の目的は、熱処理装置内の構造物に付着した不要な膜であるTEOSによるシリコン酸化膜を、高いエッティングレートで効率的且つ迅速に除去して、スループットを向上できると共に構造物へのダメージをも抑制することができる熱処理装置のクリーニング方法を提供することにある。

また、本発明の目的は、熱処理装置内の構造物に付着した不要な膜であるTEOSによるヒ素ガラス膜を、高いエッティングレートで効率的且つ迅速に除去して、スループットを向上できると共に構造物へのダメージをも抑制することができる熱処理装置のクリーニング方法を提供することにある。

また、本発明の目的は、熱処理装置内の構造物に付着した不要な膜であるTEOSによるボロンガラス膜を、高いエッティングレートで効率的且つ迅速に除去して、スループットを向上できると共に構造物へのダメージをも抑制することができる熱処理装置のクリーニング方法を提供することにある。

本発明は、真空引き可能になされた処理容器内で被処理体に対してTEOSを用いて $\text{SiO}_2$ 膜の成膜処理を施す熱処理装置のクリーニング方法であって、HFガスと $\text{NH}_3$ ガスとが、前記処理容器内に供給されるクリーニング工程を備えたことを特徴とする熱処理装置のクリーニング方法である。

本発明によれば、HFガスと $\text{NH}_3$ ガスとの混合ガスがクリーニングガスとして作用して、熱処理装置内の構造物に与えられるダメージを抑制しつつ、TEOSにより形成された $\text{SiO}_2$ 膜（シリコン酸化膜）の不要な付着膜を迅速かつ効

率的に除去することが可能である。

好ましくは、前記クリーニング工程では、前記処理容器の温度は、100～300°Cの範囲内である。

また、好ましくは、前記クリーニング工程では、前記処理容器内の圧力は、53200Pa(400Torr)以上である。

また、好ましくは、前記クリーニング工程では、HFガスの供給量は、NH<sub>3</sub>ガスの供給量に対して、同等またはそれ以上である。

また、本発明は、真空引き可能になされた処理容器内で被処理体に対してTEOSを用いてAsSG膜の成膜処理を施す熱処理装置のクリーニング方法であって、HFガスとNH<sub>3</sub>ガスとが、前記処理容器内に供給されるクリーニング工程を備えたことを特徴とする熱処理装置のクリーニング方法である。

本発明によれば、HFガスとNH<sub>3</sub>ガスとの混合ガスがクリーニングガスとして作用して、熱処理装置内の構造物に与えられるダメージを抑制しつつ、TEOSにより形成されたAsSG膜(ヒ素ガラス膜)の不要な付着膜を迅速かつ効率的に除去することが可能である。

また、本発明は、真空引き可能になされた処理容器内で被処理体に対してTEOSを用いてBSG膜の成膜処理を施す熱処理装置のクリーニング方法であって、HFガスとNH<sub>3</sub>ガスとが、前記処理容器内に供給されるクリーニング工程を備えたことを特徴とする熱処理装置のクリーニング方法である。

本発明によれば、HFガスとNH<sub>3</sub>ガスとの混合ガスがクリーニングガスとして作用して、熱処理装置内の構造物に与えられるダメージを抑制しつつ、TEOSにより形成されたBSG膜(ボロンガラス膜)の不要な付着膜を迅速かつ効率的に除去することが可能である。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明に係るクリーニング方法が実施される熱処理装置の一例を示す構成図である。

図2は、TEOSによるシリコン酸化膜のエッティングレートと石英材料のエッティングレートとの比較結果を示す図である。

図3は、本発明に係るクリーニング方法が実施される熱処理装置の他の例を示す構成図である。

図4は、本発明に係るクリーニング方法が実施される熱処理装置の更に他の例を示す構成図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明に係る熱処理装置のクリーニング方法の一実施の形態を添付図面に基づいて詳述する。

図1は、本発明に係るクリーニング方法が実施される熱処理装置の一例を示す構成図である。この熱処理装置2は、内筒4と外筒6とからなる石英製の2重管構造の縦型の所定の長さの処理容器8を有している。内筒4内の処理空間Sには、被処理体を保持するための支持手段としての石英製のウェハポート10が収容されている。このウェハポート10には、被処理体としての半導体ウェハWが所定のピッチで多段に保持されている。尚、このピッチは、一定であってもよいし、位置によって異なっていてもよい。

処理容器8の下方を開閉するために、キャップ12が設けられている。キャップ12には、磁性流体シール14を介して貫通する回転軸16が設けられている。回転軸16の上端に回転テーブル18が設けられている。テーブル18上に、石英製の保温筒20が設けられている。保温筒20上に、上記ウェハポート10が載置されている。上記回転軸16は、昇降可能なポートエレベータ22のアーム24に取り付けられており、上記キャップ12及びウェハポート10等と一体的に昇降可能となっている。ポートエレベータ22による昇降移動によって、ウェハポート10は処理容器8の底部を介して処理容器8内に挿脱可能となっている。尚、ウェハポート10は回転されずに、固定状態とされてもよい。

上記処理容器8の下端開口部には、例えばステンレス製のマニホールド26が接合されている。このマニホールド26には、成膜用のガスを供給する成膜用ガス供給系28が設けられている。具体的には、成膜用ガス供給系28は、マニホールド26を貫通する成膜用ガスノズル30を有している。成膜用ガスノズル30には、途中に例えばマスフローコントローラのような流量制御器32が介設

されたガス供給路34が接続されている。そして、ガス供給路34に、成膜ガスとしてのTEOSを貯留するTEOS源36が接続されている。これにより、成膜処理時に、TEOSガスが流量制御されつつ処理容器8内に供給され得るようになっている。また、このマニホールド26には、クリーニングガスとしてのHFガスとNH<sub>3</sub>ガスとを処理容器8内へ導入するためのHFガス供給系38とNH<sub>3</sub>ガス供給系40がそれぞれ個別に設けられている。

具体的には、HFガス供給系38は、マニホールド26を貫通するHFガスノズル42を有している。HFガスノズル42には、途中に例えばマスフローコントローラのような流量制御器44が介設されたガス供給路46が接続されている。そして、ガス供給路46に、HFガス源48が接続されている。

また、NH<sub>3</sub>ガス供給系40は、同様に、マニホールド26を貫通するNH<sub>3</sub>ガスノズル50を有している。NH<sub>3</sub>ガスノズル50には、途中に例えばマスフローコントローラのような流量制御器52が介設されたガス供給路54が接続されている。そして、ガス供給路54に、NH<sub>3</sub>ガス源56が接続されている。

従って、上記各ノズル30、42、50から供給される各ガスは、内筒4内の処理空間S内（ウェハの収容領域）を上昇し、天井部で下方へ折り返し、内筒4と外筒6との間の間隙内を流下する。

外筒6の底部側壁には、内筒4と外筒6との間の間隙に連通する排気口58が設けられている。この排気口58には、排気路60と真空ポンプ62とを含む真空排気系64が接続されている。これにより、処理容器8内は真空引きされ得るようになっている。

また、処理容器8の外周には、断熱層66が設けられている。断熱層66の内側には、加熱手段としての加熱ヒータ68が設けられている。これにより、処理容器8の内側に位置するウェハWが所定の温度に加熱されるようになっている。

ここで、処理容器8の全体の大きさについては、例えば成膜すべきウェハWのサイズが8インチ、ウェハポート10に保持されるウェハ枚数が150枚程度（製品ウェハが130枚程度、ダミーウェハ等が20枚程度）である場合、内筒4の直径は略260～270mm程度、外筒6の直径は略275～285mm程度、処理容器8の高さは1280mm程度である。

また、ウエハWのサイズが12インチの場合には、ウエハポート10に保持されるウエハ枚数は25～50枚程度の場合もある。このような場合、内筒4の直径は略380～420mm程度、外筒6の直径は440～500mm程度、処理容器8の高さは略800mm程度である。尚、これらの数値は、単に一例を示したに過ぎない。

その他、キャップ12とマニホールド26との間には、ここをシールするOリング等のシール部材70が設けられ、マニホールド26と外筒6の下端部との間には、ここをシールするOリング等のシール部材72が設けられている。尚、図示されていないが、不活性ガス例えばN<sub>2</sub>ガスを供給するガス供給系も更に設けられている。

次に、以上のように構成された熱処理装置を用いて行われる本発明方法について説明する。

まず、TEOSを用いてSiO<sub>2</sub>膜を半導体ウエハWの表面に成膜する処理について説明する。

未処理の多数枚の半導体ウエハWがウエハポート10に所定のピッチで多段に保持される。この状態のウエハポート10が、ポートエレベータ22を上昇駆動することにより、処理容器8内へその下方より挿入される。キャップ12が処理容器8内を密閉する。処理容器8内は、予め予熱される。上述のようにウエハWが挿入されたならば、加熱ヒータ68への供給電圧が増加されて、ウエハWが所定の処理温度まで昇温される。一方、真空排気系64により処理容器8内が真空引きされる。

これと同時に、成膜用ガス供給系28のTEOS源36からのTEOSが、流量制御されながら成膜用ガスノズル30を介して処理容器8内へ導入される。このTEOSガスは、処理容器8内を上昇しつつ熱分解反応して、ウエハWの表面にSiO<sub>2</sub>膜を堆積して形成する。

上記した成膜処理が完了したならば、TEOSガスの供給は停止され、処理容器8内の残留ガスがN<sub>2</sub>ガス等によりバージされて排出される。その後、ウエハポート10が下方へ降下されて、処理済みのウエハWが取り出される。そして、上記したような一連の成膜処理が繰り返し行われる。

このような成膜処理の繰り返しによって、内部構造物、例えば内筒4や外筒6を含む処理容器8の表面、ウェハポート10の表面、保温筒20の表面、に不要な膜（TEOSによるSiO<sub>2</sub>膜）が付着する。従って、定期的或いは不定期的に、これらの不要な膜を削り取って除去するためのクリーニング処理が行われる。

このクリーニング処理では、ウェハWを保持しないウェハポート10が処理容器8内に挿入される。そして、処理容器8内が密封状態とされる。処理容器8内の温度は、所定の温度に維持される。この状態で、クリーニングガスとして、HFガス供給系38のHFガスノズル42から、流量制御されたHFガスが処理容器8内へ導入される。一方、NH<sub>3</sub>ガス供給系40のNH<sub>3</sub>ガスノズル50から、流量制御されたがNH<sub>3</sub>ガスが処理容器8内へ導入される。

このように処理容器8内へ別々に導入されるHFガスとNH<sub>3</sub>ガスは、処理容器8内を上昇しつつ混合される。この混合ガスが、保温筒20、ウェハポート10、内筒4、外筒6等の各表面に付着しているTEOSによるシリコン酸化膜（SiO<sub>2</sub>）をエッティングにより削り取って行く、すなわち、クリーニングする。

この時のクリーニング処理の時間は、不要な膜の積算量をエッティングレートで割った時間であり、例えば計算によって求められる。また、クリーニング処理時の処理条件については、処理温度が100～300°Cの範囲内であるのが好ましい。また処理圧力は53200Pa(400Torr)以上であり、且つ、NH<sub>3</sub>ガスに対するHFガスの供給量は、同等或いはそれ以上として、HFガスリッチの状態にするのが好ましい。

以上のように、クリーニングガスとしてHFガスとNH<sub>3</sub>ガスとの混合ガスを用いることにより、TEOSにより形成された不要なシリコン酸化膜を迅速且つ効率的に短時間で削り取ることができる。従って、クリーニング処理に要する時間も、従来HFガスが単独でクリーニングガスとして用いられていた場合よりも、遙かに短くて済む。従って、クリーニング時間の計算誤差等によってクリーニング時間が過剰に長くなつてオーバーエッティング処理が行われたとしても、その過剰な時間が短いために、内部構造物、すなわち内筒4、外筒6、ウェハポート10、保温筒20等に与えられるダメージは大幅に抑制され得る。

ここでTEOSを用いて形成されたシリコン酸化膜（SiO<sub>2</sub>）と処理容器8

及びウエハポート 10 等に用いられる石英材料 (SiO<sub>2</sub>) とのエッチングレートの比較が、種々の条件の下で行われた。その評価結果について説明する。図2は、TEOSによるシリコン酸化膜のエッチングレートと石英材料のエッチングレートとの比較結果を示す図である。ここでは、クリーニング処理時の温度は、従来の一般的なクリーニング処理時の温度である300°Cに設定され、処理圧力は、400 Torr (53200 Pa) に設定された。また、HFガスとNH<sub>3</sub>ガスとの流量比は、大きく変化された。尚、1 Torr = 133 Pa である。

図2から明らかなように、従来方法の場合、すなわち、処理温度が300°C、処理圧力が400 Torr、HFガス流量が1820 sccm、NH<sub>3</sub>ガスの流量がゼロの場合には、TEOSによるシリコン酸化膜に対するエッチングレートは0.4 nm/minである一方、処理容器8等を形成する石英材料に対するエッチングレートは170.1 nm/minであった。このように、従来のクリーニング方法の場合には、評価は”×”(不良)である。すなわち、TEOSによるシリコン酸化膜に対するエッチングレートがかなり小さいので、長時間に亘ってクリーニング処理を行わなければならず、稼働率の低下(スループットの低下)を招いてしまう。また、エッチングレートが小さいことから、クリーニング処理の終点時期を正確に求めることが困難である。このため、誤ってクリーニング処理が過剰に行われる時間が長くなってしまって、エッチングレートが大きい石英材料に対して大きなダメージを与える恐れもある。

これに対して、クリーニングガスとしてHFガスとNH<sub>3</sub>ガスとの混合ガスが用いられた本発明方法の場合には、評価は”△”(やや良好)或いは”○”(良好)であった。特に、HFガスとNH<sub>3</sub>ガスとの流量比がそれぞれ1000:1000或いは1820:182に設定された場合、すなわち、HFガスの供給量がNH<sub>3</sub>ガスの供給量と同等或いはそれ以上に設定された時には(HFガスリッチ状態)、TEOSによるシリコン酸化膜に対するエッチングレートは、それぞれ、26.8 nm/min、96.6 nm/minであった。これらは、従来方法の場合よりも67~240倍も大きなエッチングレートであった。すなわち、クリーニング処理に要する時間が短くなり、装置の稼働率(スループット)を向上させることができる。

また、この場合、石英材料に対するエッティングレートは、それぞれ、69.1 nm/min、196.6 nm/minであった。これらは、従来方法の場合 (170.1 nm/min) と同様に、かなり大きい。しかしながら、上述したように、クリーニング処理に要する全体時間が大幅に短くなるので、クリーニング処理の終点時期に誤差が生じても、誤ってクリーニング処理が過剰に行われる時間は僅かである。従って、石英材料に与えられるダメージを大幅に抑制することができる。例えば、クリーニング処理の時間について 10% の誤差が生じ得ると仮定すると、従来方法の場合、仮にクリーニング処理の時間が 60 分として計算された時には、6 分間だけクリーニング処理を過剰に行う恐れが生ずる。これに対して、本発明方法の場合、クリーニング処理の時間は 0.6 分 (エッティングレートが 96.6 nm/min の条件の時) となるので、0.06 分間 (3.6 秒間) だけクリーニング処理を過剰に行う恐れが生ずるだけである。従って、本発明方法の場合、石英材料に与えられるダメージを遙かに小さく抑制することができる。

また、HF ガスの供給量が 182 sccm とされ、NH<sub>3</sub> ガスの供給量が 1820 sccm とされて、NH<sub>3</sub> ガスリッチの状態であった時の評価は”△”であった。具体的には、TEOS によるシリコン酸化膜のエッティングレートは 0.6 nm/min であって、従来方法の 0.4 nm/min よりも 1.5 倍程大きかった。すなわち、この場合にも、上記した HF ガスリッチ状態の場合程ではないが、十分に効果を期待することができる。また、この場合には、石英材料に対するエッティングレートは 15.9 nm/min であって、かなり小さい。従って、その分、クリーニング処理を過剰に行った時に石英材料に与えられるダメージが抑制され得る。

また、上記評価実験に加えて、TEOS によるシリコン酸化膜に対するエッティングガス (HF ガスと NH<sub>3</sub> ガスとの混合ガス) のエッティングレートの評価が補助的に行われた。その結果について説明する。

処理温度が 300°C に維持され (図 2 の場合と同じ)、処理圧力が 150 Torr (図 2 の場合よりも低い) に設定され、HF ガスと NH<sub>3</sub> ガスとの流量比が 1 : 10 ~ 10 : 1 の範囲で図 2 の場合と同様に種々変更されて、クリーニング

処理が行われた。これらの場合には、TEOSによるシリコン酸化膜はほとんどエッティングされなかつた。また、上記と同じ条件下で処理圧力が400 Torrよりも大きく設定された時には、TEOSによるシリコン酸化膜が十分にエッティングされた。従つて、クリーニング処理時の圧力は400 Torr以上に設定されることが好ましいことが確認できた。

また、処理温度が400°Cに設定され（図2の場合よりも高い）、処理圧力が400 Torrに設定され（図2の場合と同じ）、HFガスとNH<sub>3</sub>ガスとの流量比が1:10~10:1の範囲で図2の場合と同様に種々変更されて、クリーニング処理が行われた。これらの場合、TEOSによるシリコン酸化膜はほとんどエッティングされなかつた。一方、処理温度が100°Cに設定され（図2の場合よりも低い）、処理圧力が400 Torrに設定され（図2の場合と同じ）、HFガスとNH<sub>3</sub>ガスとの流量比が1:1（1000 sccm: 1000 sccm）に設定されてクリーニング処理が行われた。この場合、6 nm/minのエッティングレートでTEOSによるシリコン酸化膜がエッティングされ、クリーニング処理の有効性を確認できた。また、室温で、上記と同じ条件下でクリーニング処理が行われた。この場合、TEOSによるシリコン酸化膜はエッティングされなかつた。従つて、処理温度は100~300°Cの範囲内に設定されることが好ましいことが確認できた。

さて、図3は、本発明に係るクリーニング方法が実施される熱処理装置の他の例を示す構成図である。図3に示す熱処理装置は、真空引き可能になされた処理容器内で被処理体に対してTEOSを用いてAsSG膜（ヒ素ガラス膜）の成膜処理を施す熱処理装置である。

図3の熱処理装置には、成膜用のTEOAガスを供給する第2成膜用ガス供給系128が設けられている。具体的には、第2成膜用ガス供給系128は、マニホールド26を貫通する第2成膜用ガスノズル130を有している。第2成膜用ガスノズル130には、途中に例えばマスフローコントローラのような流量制御器132が介設されたガス供給路134が接続されている。そして、ガス供給路134に、第2成膜ガスとしてのTEOAを貯留するTEOA源136が接続されている。これにより、成膜処理時に、TEOAガスが流量制御されつつ処理容

器8内に供給され得るようになっている。

図3の熱処理装置のその他の構成は、図1の熱処理装置と同一である。図3において、図1の熱処理装置と同様の部分については、同一の参照符号を付して説明は省略する。

次に、以上のように構成された熱処理装置を用いて行われる本発明方法について説明する。

まず、TEOS及びTEOAを用いてAsSG膜を半導体ウェハWの表面に成膜する処理について説明する。

未処理の多数枚の半導体ウェハWがウェハポート10に所定のピッチで多段に保持される。この状態のウェハポート10が、ポートエレベータ22を上昇駆動することにより、処理容器8内へその下方より挿入される。キャップ12が処理容器8内を密閉する。処理容器8内は、予め予熱される。上述のようにウェハWが挿入されたならば、加熱ヒータ68への供給電圧が増加されて、ウェハWが所定の処理温度まで昇温される。一方、真空排気系64により処理容器8内が真空引きされる。

これと同時に、成膜用ガス供給系28のTEOS源36からのTEOSが、流量制御されながら成膜用ガスノズル30を介して処理容器8内へ導入される。同様に、第2成膜用ガス供給系128のTEOA源136からのTEOAが、流量制御されながら第2成膜用ガスノズル130を介して処理容器8内へ導入される。このTEOSガス及びTEOAガスは、処理容器8内を上昇しつつ熱分解反応して、ウェハWの表面にAsSG膜を堆積して形成する。

上記した成膜処理が完了したならば、TEOSガス及びTEOAガスの供給は停止され、処理容器8内の残留ガスがN<sub>2</sub>ガス等によりバージされて排出される。その後、ウェハポート10が下方へ降下されて、処理済みのウェハWが取り出される。そして、上記したような一連の成膜処理が繰り返し行われる。

このような成膜処理の繰り返しによって、内部構造物、例えば内筒4や外筒6を含む処理容器8の表面、ウェハポート10の表面、保温筒20の表面、に不要な膜(TEOS及びTEOAによるAsSG膜)が付着する。従って、定期的或いは不定期的に、これらの不要な膜を削り取って除去するためのクリーニング処

理が行われる。

このクリーニング処理では、ウェハWを保持しないウェハポート10が処理容器8内に挿入される。そして、処理容器8内が密封状態とされる。処理容器8内の温度は、所定の温度に維持される。この状態で、クリーニングガスとして、HFガス供給系38のHFガスノズル42から、流量制御されたHFガスが処理容器8内へ導入される。一方、NH<sub>3</sub>ガス供給系40のNH<sub>3</sub>ガスノズル50から、流量制御されたがNH<sub>3</sub>ガスが処理容器8内へ導入される。

このように処理容器8内へ別々に導入されるHFガスとNH<sub>3</sub>ガスは、処理容器8内を上昇しつつ混合される。この混合ガスが、保温筒20、ウェハポート10、内筒4、外筒6等の各表面に付着しているTEOS及びTEOAによるASG膜をエッチングにより削り取って行く、すなわち、クリーニングする。

この時のクリーニング処理の時間は、不要な膜の積算量をエッチングレートで割った時間であり、例えば計算によって求められる。また、クリーニング処理時の処理条件については、処理温度が100～300°Cの範囲内であるのが好ましい。また処理圧力は53200Pa(400Torr)以上であり、且つ、NH<sub>3</sub>ガスに対するHFガスの供給量は、同等或いはそれ以上として、HFガスリッチの状態にするのが好ましい。

以上のように、クリーニングガスとしてHFガスとNH<sub>3</sub>ガスとの混合ガスを用いることにより、TEOS及びTEOAにより形成された不要なヒ素ガラス膜を迅速且つ効率的に短時間で削り取ることができる。従って、クリーニング処理に要する時間も、従来HFガスが単独でクリーニングガスとして用いられていた場合よりも、遙かに短くて済む。従って、クリーニング時間の計算誤差等によってクリーニング時間が過剰に長くなつてオーバーエッチング処理が行われたとしても、その過剰な時間が短いために、内部構造物、すなわち内筒4、外筒6、ウェハポート10、保温筒20等に与えられるダメージは大幅に抑制され得る。

更に、図4は、本発明に係るクリーニング方法が実施される熱処理装置の更に他の例を示す構成図である。図4に示す熱処理装置は、真空引き可能になされた処理容器内で被処理体に対してTEOSを用いてBSG膜(ボロンガラス膜)の成膜処理を施す熱処理装置である。

図4の熱処理装置には、成膜用のBC1<sub>3</sub>ガスを供給する第3成膜用ガス供給系228が設けられている。具体的には、第3成膜用ガス供給系228は、マニホールド26を貫通する第3成膜用ガスノズル230を有している。第3成膜用ガスノズル230には、途中に例えばマスフローコントローラのような流量制御器232が介設されたガス供給路234が接続されている。そして、ガス供給路234に、第3成膜ガスとしてのBC1<sub>3</sub>ガスを貯留するBC1<sub>3</sub>源236が接続されている。これにより、成膜処理時に、BC1<sub>3</sub>ガスが流量制御されつつ処理容器8内に供給され得るようになっている。

図4の熱処理装置のその他の構成は、図1の熱処理装置と同一である。図4において、図1の熱処理装置と同様の部分については、同一の参照符号を付して説明は省略する。

次に、以上のように構成された熱処理装置を用いて行われる本発明方法について説明する。

まず、TEOS及びBC1<sub>3</sub>を用いてBSG膜を半導体ウェハWの表面に成膜する処理について説明する。

未処理の多数枚の半導体ウェハWがウェハポート10に所定のピッチで多段に保持される。この状態のウェハポート10が、ポートエレベータ22を上昇駆動することにより、処理容器8内へその下方より挿入される。キャップ12が処理容器8内を密閉する。処理容器8内は、予め予熱される。上述のようにウェハWが挿入されたならば、加熱ヒータ68への供給電圧が増加されて、ウェハWが所定の処理温度まで昇温される。一方、真空排気系64により処理容器8内が真空引きされる。

これと同時に、成膜用ガス供給系28のTEOS源36からのTEOSが、流量制御されながら成膜用ガスノズル30を介して処理容器8内へ導入される。同様に、第3成膜用ガス供給系228のBC1<sub>3</sub>源236からのBC1<sub>3</sub>ガスが、流量制御されながら第3成膜用ガスノズル230を介して処理容器8内へ導入される。このTEOSガス及びBC1<sub>3</sub>ガスは、処理容器8内を上昇しつつ熱分解反応して、ウェハWの表面にBSG膜を堆積して形成する。

上記した成膜処理が完了したならば、TEOSガス及びBC1<sub>3</sub>ガスの供給は

停止され、処理容器8内の残留ガスがN<sub>2</sub>ガス等によりバージされて排出される。その後、ウエハポート10が下方へ降下されて、処理済みのウエハWが取り出される。そして、上記したような一連の成膜処理が繰り返し行われる。

このような成膜処理の繰り返しによって、内部構造物、例えば内筒4や外筒6を含む処理容器8の表面、ウエハポート10の表面、保温筒20の表面、に不要な膜（TEOS及びBCl<sub>3</sub>によるBSG膜）が付着する。従って、定期的或いは不定期的に、これらの不要な膜を削り取って除去するためのクリーニング処理が行われる。

このクリーニング処理では、ウエハWを保持しないウエハポート10が処理容器8内に挿入される。そして、処理容器8内が密封状態とされる。処理容器8内の温度は、所定の温度に維持される。この状態で、クリーニングガスとして、HFガス供給系38のHFガスノズル42から、流量制御されたHFガスが処理容器8内へ導入される。一方、NH<sub>3</sub>ガス供給系40のNH<sub>3</sub>ガスノズル50から、流量制御されたがNH<sub>3</sub>ガスが処理容器8内へ導入される。

このように処理容器8内へ別々に導入されるHFガスとNH<sub>3</sub>ガスは、処理容器8内を上昇しつつ混合される。この混合ガスが、保温筒20、ウエハポート10、内筒4、外筒6等の各表面に付着しているTEOS及びBCl<sub>3</sub>によるBSG膜をエッティングにより削り取って行く、すなわち、クリーニングする。

この時のクリーニング処理の時間は、不要な膜の積算量をエッティングレートで割った時間であり、例えば計算によって求められる。また、クリーニング処理時の処理条件については、処理温度が100～300°Cの範囲内であるのが好ましい。また処理圧力は53200Pa(400Torr)以上であり、且つ、NH<sub>3</sub>ガスに対するHFガスの供給量は、同等或いはそれ以上として、HFガスリッチの状態にするのが好ましい。

以上のように、クリーニングガスとしてHFガスとNH<sub>3</sub>ガスとの混合ガスを用いることにより、TEOS及びBCl<sub>3</sub>により形成された不要なポロンガラス膜を迅速且つ効率的に短時間で削り取ることができる。従って、クリーニング処理に要する時間も、従来HFガスが単独でクリーニングガスとして用いられていた場合よりも、遙かに短くて済む。従って、クリーニング時間の計算誤差等によ

ってクリーニング時間が過剰に長くなつてオーバーエッティング処理が行われたとしても、その過剰な時間が短いために、内部構造物、すなわち内筒4、外筒6、ウエハポート10、保温筒20等に与えられるダメージは大幅に抑制され得る。

尚、以上の説明では2重管構造のバッチ式の熱処理装置を例にとって説明したが、単管構造の熱処理装置或いは枚葉式の熱処理装置にも、本発明を適用することができる。

また、被処理体としては、半導体ウエハに限定されず、ガラス基板、LCD基板の熱処理装置にも適用できるのは勿論である。

## 請求の範囲

1. 真空引き可能になされた処理容器内で被処理体に対して TEOS を用いて SiO<sub>2</sub> 膜の成膜処理を施す熱処理装置のクリーニング方法であって、HF ガスと NH<sub>3</sub> ガスとが、前記処理容器内に供給されるクリーニング工程を備えたことを特徴とする熱処理装置のクリーニング方法。  
2. 前記クリーニング工程では、前記処理容器の温度は、100～300℃ の範囲内であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱処理装置のクリーニング方法。  
3. 前記クリーニング工程では、前記処理容器内の圧力は、53200 Pa (400 Torr) 以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の熱処理装置のクリーニング方法。  
4. 前記クリーニング工程では、HF ガスの供給量は、NH<sub>3</sub> ガスの供給量に対して、同等またはそれ以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の熱処理装置のクリーニング方法。  
5. 真空引き可能になされた処理容器内で被処理体に対して TEOS を用いて As SG 膜の成膜処理を施す熱処理装置のクリーニング方法であって、HF ガスと NH<sub>3</sub> ガスとが、前記処理容器内に供給されるクリーニング工程を備えたことを特徴とする熱処理装置のクリーニング方法。  
6. 真空引き可能になされた処理容器内で被処理体に対して TEOS を用いて BS G 膜の成膜処理を施す熱処理装置のクリーニング方法であって、HF ガスと NH<sub>3</sub> ガスとが、前記処理容器内に供給されるクリーニング工程を備えたことを特徴とする熱処理装置のクリーニング方法。

1 / 4

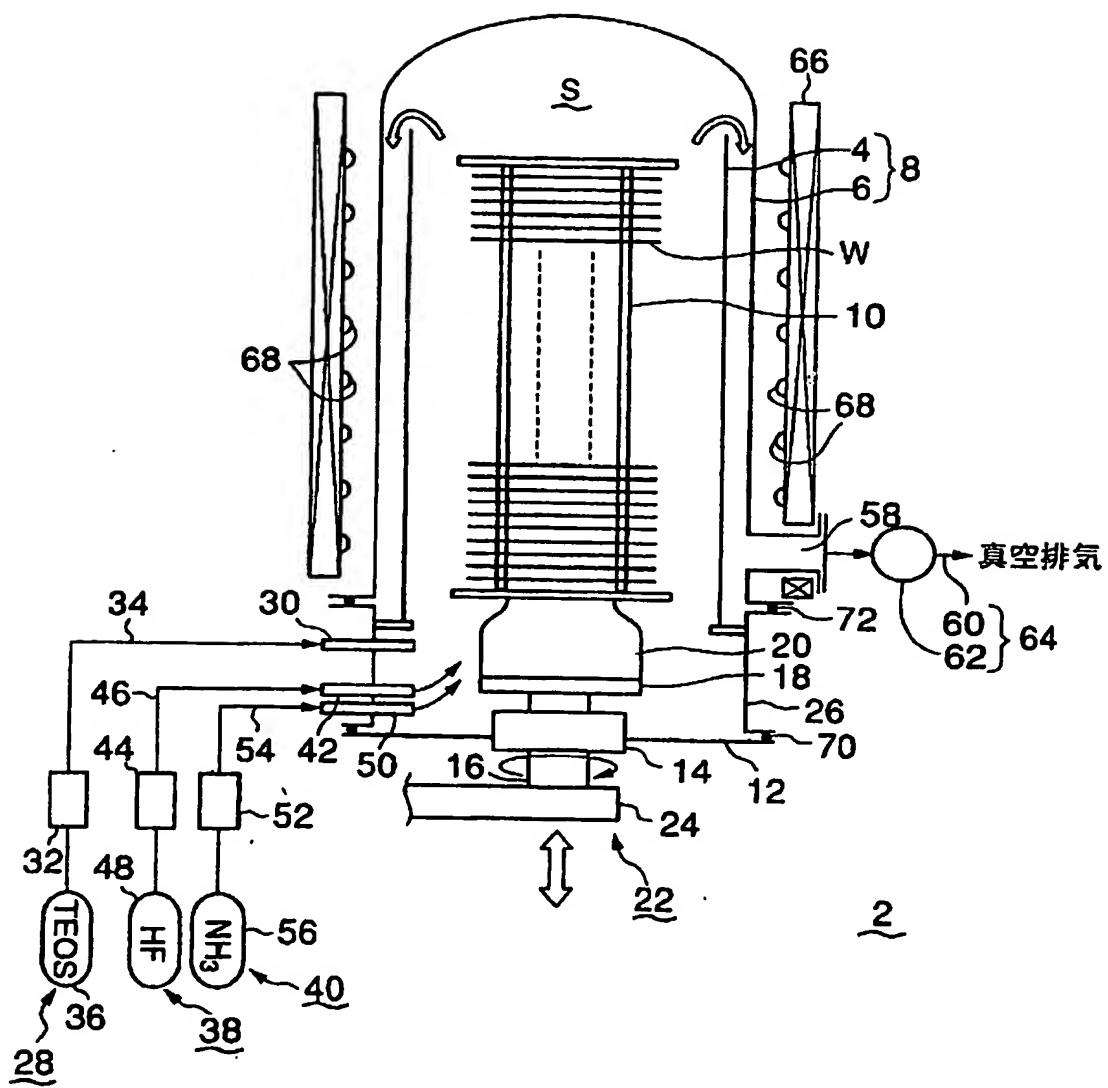


FIG. I

2/4

|       | 温度 [C] | 圧力 [Tor] | HF [sccm] | NH <sub>3</sub> [sccm] | TEOSのシリコン酸化膜の<br>エッチングレート [nm/min] | 石英材料のエッチング<br>レート [nm/min] | 評価 |
|-------|--------|----------|-----------|------------------------|------------------------------------|----------------------------|----|
| 本発明方法 | 300    | 400      | 182       | 1820                   | 0.6                                | 15.9                       | △  |
|       | 300    | 400      | 1000      | 1000                   | 26.8                               | 69.1                       | ○  |
|       | 300    | 400      | 1820      | 182                    | 96.6                               | 196.6                      | ○  |
| 従来方法  | 300    | 400      | 1820      | 0                      | 0.4                                | 170.1                      | ×  |

FIG. 2

3/4

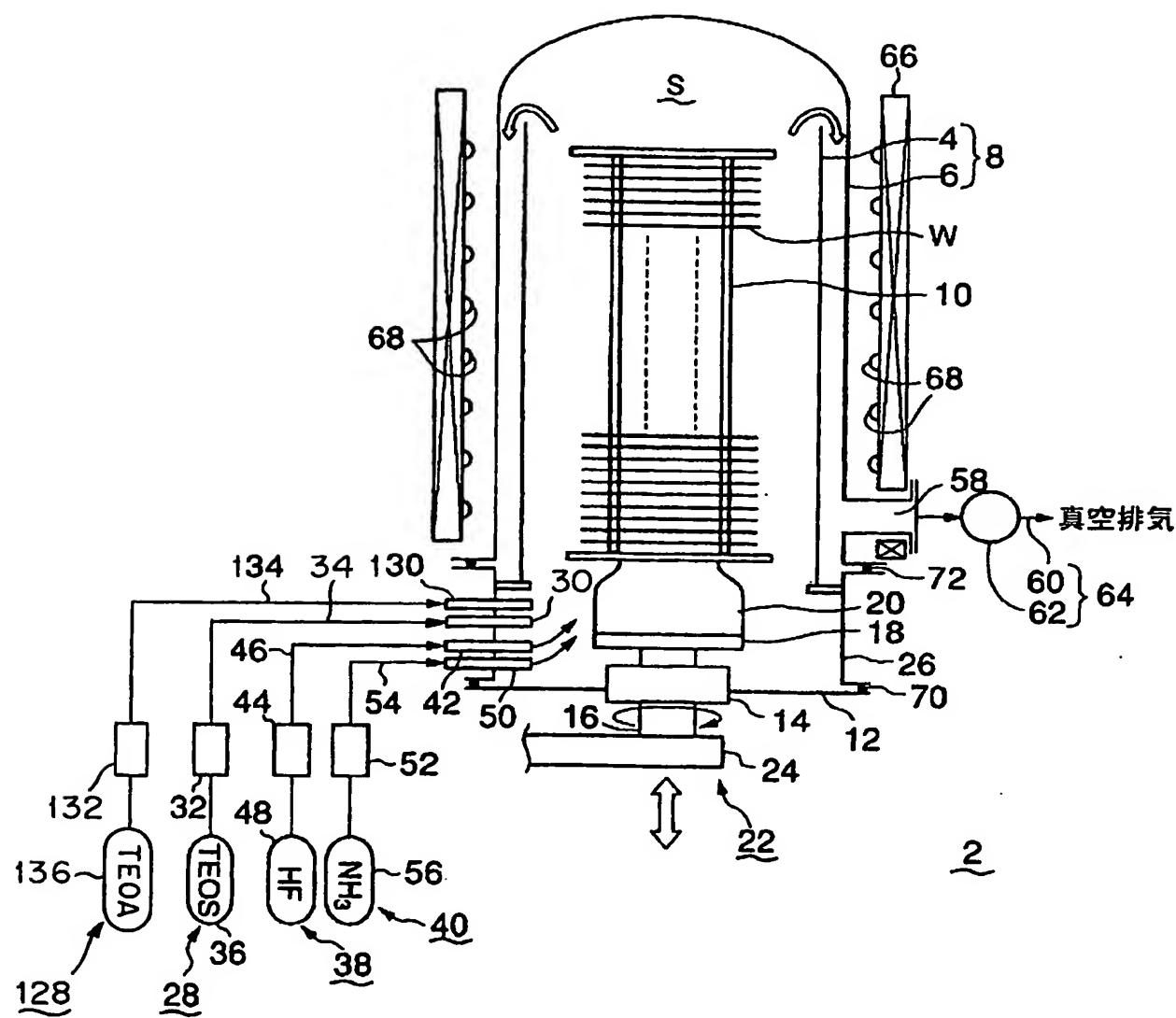


FIG. 3

4/4

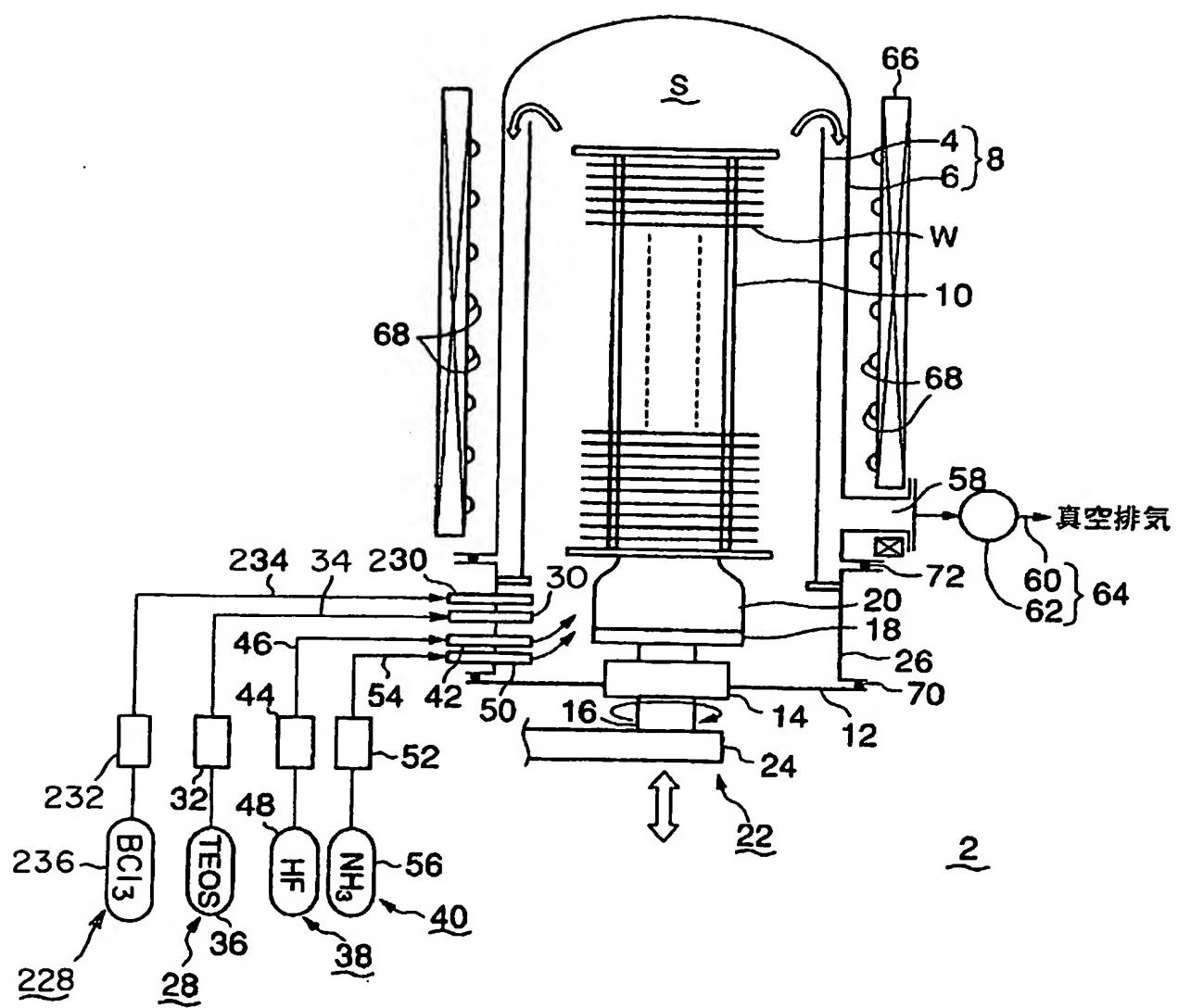


FIG. 4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005644

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/205, C23C16/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/205, C23C16/44, H01L21/3065, H01L21/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2004 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2004 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2004 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y         | JP 08-195381 A (Fujitsu Ltd.),<br>30 July, 1996 (30.07.96),<br>Par. Nos. [0002] to [0041]; Figs. 1 to 4<br>(Family: none)         | 1-6                   |
| Y         | JP 06-333854 A (Nippon Steel Corp.),<br>02 December, 1994 (02.12.94),<br>Par. Nos. [0003] to [0007], [0009]<br>(Family: none)     | 1-6                   |
| Y         | JP 01-286424 A (Fujitsu Ltd.),<br>17 November, 1989 (17.11.89),<br>Claims; page 2, upper right column, 'action'<br>(Family: none) | 1-6                   |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

|  |  |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>* Special categories of cited documents:</li> <li>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</li> <li>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</li> <li>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</li> <li>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</li> <li>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</li> <li>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</li> <li>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</li> <li>"&amp;" document member of the same patent family</li> </ul> |
|--|--|

Date of the actual completion of the international search  
21 July, 2004 (21.07.04)

Date of mailing of the international search report  
03 August, 2004 (03.08.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl' H01L 21/205, C23C16/44

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl' H01L21/205, C23C16/44, H01L 21/3065, H01L 21/304

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2004年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2004年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2004年 |

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| Y               | JP 08-195381 A (富士通株式会社), 1996. 07. 30,<br>段落番号【0002】-【0041】 , 第1-4図 (ファミリーなし)     | 1-6              |
| Y               | JP 06-333854 A (新日本製鐵株式会社) , 1994. 12. 02,<br>段落番号【0003】-【0007】 , 【0009】 (ファミリーなし) | 1-6              |
| Y               | JP 01-286424 A (富士通株式会社), 1989. 11. 17,<br>特許請求の範囲, 2頁右上欄「作用」の項 (ファミリーなし)          | 1-6              |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

21. 07. 2004

## 国際調査報告の発送日

03. 8. 2004

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関二丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 敬士

4R 8406

電話番号 03-3581-1101 内線 3469